

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 25 NOV 1999	
WIPO	PCT

Bescheinigung

EP 99 / 7855

Die Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung eV in München/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Pastöse Massen mit anorganischen, flüssigen Leitern
und daraus hergestellte Schichten und elektrochemische
Bauelemente"

am 28. Februar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht und erklärt, daß sie dafür die Innere Priorität der Anmeldung in der Bundesrepublik Deutschland vom 20. Oktober 1998, Aktenzeichen 198 48 255.8, in Anspruch nimmt.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 L, H 01 M und C 25 B der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 26. Oktober 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 08 532.3

Nietledig

M 12 11 99

Pastöse Massen mit anorganischen, flüssigen Leitern und daraus hergestellte Schichten und elektrochemische Bauelemente

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Materialien mit elektrochemischen Eigenschaften, und zwar insbesondere pastöse Massen, aus diesen Massen herstellbare selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende, ggf. flexible Schichten und daraus hergestellte Schichtverbünde, die als Primärbatterien, Akkumulatoren, Niedertemperaturbrennstoffzellen, Solarzellen oder dergleichen verwendbar sind.

Seit Beginn der siebziger Jahre hat man versucht, elektrochemische Bauelemente wie Akkumulatoren oder dergleichen in Form dünner Schichten zu erzeugen. Das Ziel ist es, Folienverbünde zu erhalten, die durch eine extrem hohe Kontaktfläche zwischen den einzelnen elektrochemischen Bestandteilen wie Elektroden und Elektrolyten, bezogen auf das eingesetzte Volumen an elektrochemisch aktivem Material, besonders günstige Lade- und Entladeeigenschaften aufweisen. In speziellen Fällen benötigt man darüber hinaus eine hohe Flexibilität solcher Verbünde, so daß diese aufgerollt oder einer anderen gewünschten Form angepaßt werden können.

Um derartige Elektrodenmaterialien herzustellen, ist man bisher von festem oder zähflüssigem Teflon ausgegangen, welches mit einem gewissen Prozentsatz Kohlenstoff und dem eigentlichen Elektrodenmaterial gemischt und dann auf geeignete Ableitelektroden gepreßt oder aufgesprüht wurde. Dabei entstehen jedoch Schichten ungenügender Flexibilität. Des weiteren wurde vorgeschlagen, Elektrodenschichten herzustellen, die mit PVC und Tetrahydrofuran oder einem anderen in einem Lösungsmittel gelösten Polymer hergestellt wurden, aus dem das Lösungsmittel anschließend ausgetrieben wurde. Allerdings ist die Leitfähigkeit der hergestellten Produkte ungünstig.

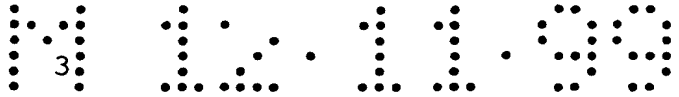
Besondere Probleme bereitet die Herstellung einer Schicht, die in einem entsprechenden elektrochemischen Verbund als Elektrolyt fungieren kann. Die US 5 456 000 beschreibt wiederaufladbare

11.12.99

Batteriezellen, die durch Laminierung von Elektroden- und Elektrolytzellen erzeugt werden. Als positive Elektrode wird ein Film oder eine Membran eingesetzt, die getrennt aus LiMn_2O_4 -Pulver in einer Matrix aus einem Polymer-Copolymeren hergestellt und anschließend getrocknet wurde. Die negative Elektrode besteht aus einer getrockneten Beschichtung einer pulverisierten Kohlenstoff-Dispersion in einer Matrix eines Polymer-Copolymeren. Zwischen den Elektrodenschichten wird eine Elektrolyt/Separatormembran angeordnet. Hierfür wird ein Poly(vinylidenfluorid)-Hexafluorpropylen-Copolymeres mit einem organischen Plastifizierer wie Propylencarbonat oder Ethylencarbonat umgesetzt. Aus diesen Bestandteilen wird ein Film erzeugt, und anschließend wird der Plastifizierer aus der Schicht herausgelöst. In diesem "inaktiven" Zustand wird die Batteriezelle gehalten, bis sie ihrer Benutzung zugeführt werden soll. Um sie zu aktivieren, wird sie in eine geeignete Elektrolytlösung eingetaucht, wobei sich die durch das Austreiben des Plastifizierungsmittels gebildeten Kavitäten mit dem flüssigen Elektrolyten füllen. Anschließend ist die Batterie gebrauchsfertig.

Nachteilig an einem derartigen Konstrukt ist es, daß die Batterie kurz vor dem Zeitpunkt aktiviert werden muß, zu dem sie in Gebrauch genommen werden soll. Dies ist in den meisten Fällen nicht hinnehmbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von pastösen Massen, die den entsprechenden Leiter (Ionen- oder gemischten Leiter, insbesondere den Elektrolyten oder mindestens eine der Elektroden) in flüssiger Form bereits enthalten und für die Herstellung von elektrochemisch aktivierbaren Schichten mit einem solchen flüssigen Leiter in entsprechenden, sofort einsetzbaren elektrochemischen Bauelementen geeignet sind. Diese Bauelemente sollen für eine breite Palette von Produkten wie Primärbatterien, wiederaufladbare Batterien (Akkumulatoren), Niedertemperaturbrennstoffzellen, Solarzellen, elektrochemische Sensoren oder dergleichen geeignet sein, die Schichtform, insbesondere die Form eines Folienlaminates besitzen können,



sehr gute Leitungseigenschaften und ggf. eine hohe Flexibilität aufweisen und die darüber hinaus nicht auslaufen können und daher nicht notwendigerweise in Gehäusen, insbesondere in dichtenden Gehäusen, angeordnet werden müssen.

5

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß erfindungsgemäß in elektronischen Bauelementen verwendbare, pastöse Massen bereitgestellt werden, die eine Mischung aus (A) einer mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix, (B) einer elektrochemisch aktivierbaren, die Matrix nicht oder im wesentlichen nicht lösenden, anorganischen Flüssigkeit sowie ggf. (C) einem pulverförmigen Feststoff, der gegenüber der elektrochemisch aktivierbaren Flüssigkeit inert ist, umfassen oder daraus bestehen. Diese pastösen Massen lassen sich zu entsprechenden selbsttragenden oder aufliegenden Schichten (z. B. Folien, sogenannten "Tapes") verarbeiten, die zu elektrochemischen Bauelementen zusammensetzbar sind oder mit anderen Bestandteilen kombiniert solche Bauelemente ergeben. In manchen Fällen werden alternativ die Massen aus den Bestandteilen (A) und ggf. (C) gebildet, dann zu Schichten verfestigt und erst danach mit dem Bestandteil (B) versehen.

10
15
20

Der Ausdruck "in elektrochemischen Bauelementen verwendbar" impliziert, daß die elektrochemisch aktivierbare anorganische Flüssigkeit eine ionenleitende oder elektronenleitende Flüssigkeit sein kann, die sich als flüssiges Elektrodenmaterial oder Flüssigelektrolyt eignet. Auch elektronisch leitende Flüssigkeiten, die zusätzlich ihre Stöchiometrie ändern können - was mit einem Wertigkeitswechsel und einem Ladungstransport verbunden ist - fallen darunter. Solche Flüssigkeiten können feste Interkalationselektroden ersetzen.

30

Die Masse erhält ihre pastöse Konsistenz durch die Verwendung einer geeigneten Matrix (A) vorzugsweise in Verbindung mit dem pulverförmigen Feststoff (C), der als Füll- und Stützmaterial dient. Der Ausdruck "pastös" soll dabei bedeuten, daß die Masse nach ihrer Herstellung mit Hilfe von gängigen

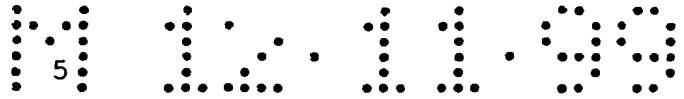
35



Pastenauftragsverfahren verarbeitbar ist, beispielsweise aufgestrichen, aufgespachtelt, aufgerakelt oder mit diversen Druckverfahren auf einem Untergrund aufgebracht werden oder aber zu einer Folie verarbeitet werden kann. Je nach Bedarf kann sie
5 dabei relativ dünnflüssig bis sehr zäh gehalten werden.

Für die Matrix (A) kann eine Vielzahl von Materialien verwendet werden. Dabei kann man mit lösungsmittelfreien oder lösungsmittelhaltigen Systemen arbeiten. Als lösungsmittelfreie
10 Systeme eignen sich beispielsweise vernetzbare, ggf. flüssige, vor allem aber pastöse Harzsysteme. Beispiele hierfür sind Harze aus vernetzbaren Additionspolymeren oder Kondensationsharzen. So können beispielsweise Vorkondensate von Phenoplasten (Novolake) oder Aminoplasten eingesetzt werden, die nach Ausformen der
15 pastösen Masse zur Schicht eines elektrochemischen Schichtverbundes endvernetzt werden. Weitere Beispiele sind ungesättigte, beispielsweise durch Pfropf-Copolymerisation mit Styrol vernetzbare Polyester, durch bifunktionelle Reaktionspartner härtbare Epoxiharze (Beispiel: Bisphenol-A-
20 Epoxiharz, kalt gehärtet mit Polyamid), vernetzbare Polycarbonate wie durch ein Polyol vernetzbares Polyisocyanurat, oder binäres Polymethylmethacrylat, das ebenfalls mit Styrol polymerisiert werden kann. Die pastöse Masse wird dabei jeweils aus dem mehr oder weniger zähflüssigen Vorkondensat bzw. unvernetzten Polymer als Matrix (A) oder unter Verwendung wesentlicher Bestandteile davon, zusammen mit der Komponente (B), gebildet.

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Polymeren oder
30 Polymer-Vorstufen zusammen mit einem Lösungs- oder Quellmittel für das organische Polymer. Im Prinzip besteht hier keine Beschränkung bezüglich der einsetzbaren synthetischen oder natürlichen Polymere. Nicht nur Polymere mit Kohlenstoff-Hauptkette sind möglich, sondern auch Polymere mit Heteroionen
35 in der Hauptkette wie Polyamide, Polyester, Proteine oder Polysaccharide. Die Polymere können Homo- oder Copolymere sein; die Copolymere können statistische Copolymere, Pfropfcopolymere, Blockcopolymere oder Polyblends sein; eine Beschränkung ist hier



nicht gegeben. Als Polymere mit reiner Kohlenstoff-Hauptkette sind beispielsweise natürliche oder synthetische Kautschuke verwendbar. Besonders bevorzugt sind fluorierte

Kohlenwasserstoff-Polymere wie Teflon, Polyvinylidenfluorid

(PVDF) oder Polyvinylchlorid, da hiermit bei den aus der pastösen Masse gebildeten Folien oder Schichten besonders gute wasserabweisende Eigenschaften erzielt werden können. Dies verleiht den damit erzeugten elektrochemischen Bauelementen eine besonders gute Langzeitstabilität. Weitere Beispiele sind

Polystyrol oder Polyurethan. Als Beispiele für Copolymere seien Copolymere von Teflon und amorphem Fluorpolymer sowie

Polyvinylidenfluorid/Hexafluorpropylen (im Handel als Kynarflex erhältlich) genannt. Als Beispiele für Polymere mit Heteroatomen in der Hauptkette seien Polyamide vom Diamin-Dicarbonsäure-Typ

oder vom Aminosäure-Typ, Polycarbonate, Polyacetale, Polyether und Acrylharze genannt. Weitere Materialien umfassen natürliche und synthetische Polysacharide (Homo- und Heteroglykane), Proteoglykane, beispielsweise Stärke, Cellulose,

Methylcellulose. Auch Substanzen wie Chondroitinsulfat,

Hyaluronsäure, Chitin, natürliche oder synthetische Wachse und viele andere Substanzen können eingesetzt werden. Zusätzlich können auch die vorgenannten Harze (Präkondensate) in Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln verwendet werden.

Lösungs- bzw. Quellmittel für die vorgenannten Polymere sind dem Fachmann bekannt.

Unabhängig davon, ob die Matrix (A) ein Lösungs- oder Quellmittel enthält oder nicht, kann ein Plastifizierungsmittel

(auch Weichmacher) für das bzw. die eingesetzten Polymere vorhanden sein. Unter "Plastifizierer" oder "Weichmacher" sollen hier Substanzen verstanden werden, deren Moleküle durch Nebenvalenzen (Van-der-Waals-Kräfte) an die Kunststoffmoleküle gebunden werden. Sie verringern dadurch die

Wechselwirkungskräfte zwischen den Makromolekülen und setzen damit die Erweichungstemperatur und die Sprödigkeit und Härte der Kunststoffe herab. Dies unterscheidet sie von Quell- und Lösungsmitteln. Aufgrund ihrer höheren Flüchtigkeit lassen sie



sich üblicherweise auch nicht durch Abdampfen aus dem Kunststoff entfernen, sondern müssen ggf. durch ein entsprechendes Lösungsmittel herausgelöst werden. Das Einarbeiten eines Plastifizierers bewirkt eine hohe mechanische Flexibilität der
5 aus der pastösen Masse erzeugbaren Schicht.

Der Fachmann kennt geeignete Weichmacher für die jeweiligen Kunststoffgruppen. Sie müssen mit dem Kunststoff, in den sie eingearbeitet werden sollen, gut verträglich sein. Gängige
10 Weichmacher sind hochsiedende Ester der Phthalsäure oder der Phosphorsäure, beispielsweise Dibutylphthalat oder Dioctylphthalat. Weiterhin eignen sich beispielsweise Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethoxyethan, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Butyrolacton,
15 Ethylmethylsulfon, Polyethylenglykol, Tetraglyme, 1,3-Dioxolan oder S,S-Dialkyldithiocarbonat.

Die Zugabe von Feststoff (C) dient unter anderem einer Verbesserung der Eigenschaften der Matrix (A), z.B. in Bezug auf
20 deren Stützung oder das Verhalten beim Ziehen des Tapes. Der Feststoff (C) sollte in fein verteilter Form (z.B. als Pulver) eingesetzt werden. Es eignen sich alle Substanzen, die von der Flüssigkeit (B) nicht angegriffen, insbesondere auch oxidativ/reduktiv nicht verändert werden. Da diese häufig chemisch sehr aggressiv ist, wird man vorwiegend Substanzen wie SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN , MgO und dergleichen verwenden. Es sind aber auch alle anderen Substanzen verwendbar, die gegenüber dem jeweils eingesetzten Elektrolyten oder Elektrodenmaterial inert
sind.

30 Die als Elektrode, Elektrolyt oder dergleichen einzusetzende Flüssigkeit soll, zumindest in wesentlichen Teilen, anorganischer Natur sein. Als Elektrodenmaterial kann beispielsweise Vanadiumoxichlorid oder -bromid zur Verwendung
35 kommen, bei dem sich die Oxidationsstufe des Vanadiums über VOX , VOX_2 , VO_2X von +III nach +V erhöhen kann. Mit derartigen Materialien lassen sich Zersetzungselektroden erhalten, die im Vergleich zu Interkalationselektroden den Vorteil aufweisen, daß

M 12.11.99

sie die für Interkalationselektroden typische Volumenausdehnung nicht aufweisen. Hierdurch läßt sich eine verbesserte Alterungsbeständigkeit erzielen.

- 5 Als Elektrolytmaterial kann im Prinzip jeder für das jeweilige System geeignete flüssige Elektrolyt verwendet werden; eine Vielzahl solcher Systeme und entsprechender Elektrolyte ist bekannt. So können wäßrige Systeme wie Schwefelsäure bzw. KOH als protonenleitende Elektrolyte in Systemen wie
- 10 Bleiakkumulatoren oder Ni-Pb-Akkumulatoren bzw. Nickel-Cadmium- bzw. Nickelmetall-hydrid-Akkumulatoren eingesetzt werden, wodurch sich vorteilhafte Packungsdichten erreichen lassen.

- Um den Transport der leitenden Flüssigkeit in der möglicherweise
- 15 wasserabweisenden Matrix zu erleichtern, kann dem Elektrolyten ggf. ein Alkohol oder ein anderes polares, mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel zugesetzt werden. Geeignet sind hier besonders gerad- oder verzweigt-kettige Mono-, Di- oder Trialkohole mit bevorzugt 1-6 Kohlenstoffatomen wie Methanol,
- 20 Ethanol, Propanol, Glykol, Glycerin oder dergleichen. Insbesondere dann, wenn eine Polymermatrix mit Plastifizierer eingesetzt wird, der aus der Polymermatrix wieder herausgelöst wurde, netzt eine derartige wäßrige Mischung die - ggf. vernetzte - Matrix in der fertigen Schicht leicht, so daß der Transport erleichtert wird. Es sollte jedoch klar sein, daß der Ausdruck "im wesentlichen anorganische Flüssigkeit" ausschließen soll, daß der Elektrolyt im wesentlichen oder ganz aus einem Salz und einem rein organischen Lösungsmittel wie Ethylcarbonat, Diethoxyethan oder dergleichen besteht. Ein ggf. vorhandener
- 30 Gehalt an organischem Lösungsmittel sollte daher nicht mehr als 70 Vol.-%, bevorzugt 50 Vol.-% der gesamten Lösungsmittelmenge ausmachen. Je nach Eigenschaft der Matrix und/oder des organischen Lösungsmittels sind auch beispielsweise max. 30 oder 15 Vol.-% davon ausreichend.

35

In einer Alternative kann das Matrixmaterial einen Weichmacher oder Plastifizierer enthalten, der mit Wasser mischbar ist. Dadurch erhöht sich die Hydrophilie des Matrixmaterials mit



derselben Folge. Für die Maximalmenge des organischen Zusatzes gilt hier das vorstehend Gesagte. In einer weiteren Variante kann dem Matrixmaterial ein hygroskopisches Salz, z.B. MgCl_2 , beigemischt werden. Dieses zieht Wasser in die Matrix, mit der gleichen Folge, daß der Transport des Elektrolyten durch die Matrix erleichtert wird.

Bei den Elektrolyten kann es sich neben wäßrigen Systemen auch um wasserfreie, flüssige anorganische Elektrolyte wie H_2SO_4 oder $\text{LiAlCl}_4/\text{SO}_2$ handeln (letzteres System entsteht bei der Einwirkung von gasförmigem Schwefeldioxid auf Lithiumaluminiumchlorid).

Auch solche Systeme haben eine relativ hohe Oberflächenspannung gegenüber stärker hydrophoben Polymermatrices. Um auch ihre Wanderung durch die Polymermatrix zu erleichtern, bietet sich wiederum eine Reihe von Maßnahmen an, vor allem die beiden für wäßrige Elektrolyte erstgenannte Varianten, nämlich der Zusatz von Alkohol oder dergleichen zum Elektrolyten und/oder der Zusatz von Plastifizierer zur Polymermatrix.

Die vorliegenden, erfindungsgemäßen pastösen Massen und daraus hergestellten Schichten eignen sich, wie bereits erwähnt, für eine Vielzahl elektrochemischer Bauelemente, die vorzugsweise als Folien-Schichtverbund gestaltet sind. Der Fachmann kann hierfür dieselben Flüssigkeiten (B) auswählen, die er für klassische elektrochemische Bauelemente, d.h. solche ohne den Zusatz von Kunststoffen, verwenden würde.

Beispielhaft seien nachstehend mögliche Bestandteile eines Akkumulators in Lithiumtechnologie genannt:

- | | |
|--------------------------|--|
| - untere Ableitelektrode | Al, Cu, Pt, Au, C |
| - positive Elektrode | LiF , Li_xNiVO_4 , $\text{Li}_x[\text{Mn}]_2\text{O}_4$, LiCoO_2 ,
LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$,
$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, V_2O_5 , $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$ |
| - Elektrolyt | $\text{LiAlCl}_4/\text{SO}_2$ (wasserfrei) |
| - Negative Elektrode | Li, $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_xMoO_2 , Li_xWO_2 ,
Li_xC_{12} , Li_xC_6 , Lithiumlegierungen |
| - obere Ableitelektrode | Al, Cu, Mo, W, Ti, V, Cr, Ni |

12.11.99
9

Während die Elektrolytschicht dieses Akkumulators aus einer pastösen Masse gemäß der vorliegenden Erfindung gebildet werden kann, lassen sich die anderen Schichten ggf. ebenfalls mit Hilfe pastöser Massen erzeugen, in denen anstelle einer

5 Flüssigkeit (B) pulverförmiges Elektrodenmaterial eingearbeitet wird. Das Elektrodenmaterial ist dabei bevorzugt in der Polymermatrix nicht löslich. Besonders bevorzugt wird dabei ein Verhältnis von Elektrodenmaterial zu Polymermatrix von annähernd 70 zu 30 Gew.-% eingehalten. Die Polymermatrix kann die gleichen
10 Bestandteile aufweisen wie oben für die erfindungsgemäßen Massen beschrieben.

Die vorliegende Erfindung ist aber selbstverständlich nicht auf Akkumulatoren in Lithiumtechnologie beschränkt. Wie oben
15 erwähnt, ist eine Vielzahl von Anwendungen möglich. So können die erfindungsgemäßen Massen zu selbsttragenden Folien oder auf Substraten aufliegenden Schichten verarbeitet werden, die in Primär- oder Sekundärbatterien, Zersetzungs-batterien, Niedertemperaturbrennstoffzellen, Solarzellen oder
20 elektrochemischen Sensoren einsetzbar sind.

Die vorstehend beschriebenen Bestandteile, aus denen die erfindungsgemäße pastöse Masse hergestellt wird, können auf konventionelle Art und Weise vermischt werden, vorzugsweise durch heftiges Rühren oder Verkneten der Bestandteile. Gegebenenfalls werden das organische Polymer oder seine Vorstufen im Lösungs- oder Quellmittel vorgelöst oder vorgequollen, bevor die Komponenten (B) und ggf. (C) zugegeben werden. Die Komponente (C) wird, wenn vorgesehen, mit der
30 Komponente (A) vorzugsweise vor einer Verfestigung der Matrix zur genannten pastösen Masse verarbeitet. Auch die Komponente (B) kann bereits in diesem Stadium zugegeben werden. Alternativen hierzu werden weiter unten beschrieben.

35 Die erfindungsgemäßen pastösen Massen eignen sich insbesondere für das Erzeugen von Dünnschicht-Batterien und anderen entsprechenden elektrochemischen Bauelementen wie z.B. elektrochemische Sensoren. Bevorzugt handelt es sich um

Bauelemente in der sogenannten "Dickschicht-Technologie". Die einzelnen Schichten dieser Elemente werden auch "Tapes" genannt. Hierfür werden einzelne elektrochemisch aktive bzw. aktivierbare Schichten in einer Dicke von etwa 10 μm bis etwa 1 bis 2 mm erzeugt, aufeinander aufgelegt und in innigen Kontakt gebracht. Der Fachmann wird die der Anwendung gemäße Dicke jeweils entsprechend auswählen. Bevorzugt sind Bereiche von etwa 50 μm bis 500 μm , ganz besonders bevorzugt ein Bereich von etwa 100 μm . Es ist erfindungsgemäß allerdings auch möglich, entsprechende Dünnschicht-Bauelemente herzustellen (dieser Begriff umfaßt Dicken von vorzugsweise 100 nm bis zu einigen μm). Diese Anwendung dürfte aber beschränkt sein, da entsprechende Bauelemente den gängigen Kapazitätsanforderungen in einer Vielzahl von Fällen nicht genügen dürften. Denkbar ist allerdings die Anwendung beispielsweise für Backup-Chips.

< > 3. Buflat

Die vorliegende Erfindung umfaßt daher weiterhin selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende, elektrochemisch aktive bzw. aktivierbare Schichten, bevorzugt in den angegebenen Dicken, die aus den voranstehend beschriebenen pastösen Massen erzeugt werden können. Die Schichten sind vorzugsweise flexibel.

Zur Erzeugung sowohl der selbsttragenden Schichten (Folien, Tapes) als auch der auf einem Substrat aufliegenden Schichten kann auf die üblichen, im Stand der Technik bekannten Verfahren zurückgegriffen werden, die für die entsprechenden Polymermaterialien der Matrix anwendbar sind. Die Verfestigung der pastösen Massen erfolgt dabei je nach Material beispielsweise durch Härten (von Harzen oder anderen Präkondensaten), durch Vernetzen von Präpolymerisaten oder linearen Polymerisaten, durch Abdampfen von Lösungsmittel (z. B. Aceton oder dergleichen) oder auf ähnliche Art und Weise. Wenn die Polymermatrix einen Plastifizierer enthält, kann die pastöse Masse während des Entweichens des Lösemittels besonders günstig ausreichend viskos gehalten werden, so daß die homogene Verteilung der Bestandteile erhalten bleibt. Wenn die Erfindung in einer Ausgestaltung vorgesehen ist, in der der Plastifizierer keine weiteren Aufgaben erfüllen soll (wie z. B. die Erhöhung



der Hydrophilie des Matrixmaterials), kann er anschließend an die Verfestigung der pastösen Masse zu einer selbsttragenden oder aufliegenden Schicht gegebenenfalls wieder entfernt werden, sofern die Polymermatrix nicht zu einer starken Kristallisation und daraus resultierenden Brüchigkeit und mangelnden Flexibilität neigt. Ein Beispiel für ein ausreichend flexibles Polymer ist die Kombination von Polyvinylidenfluorid mit Hexafluorpropylen als Polymer/Copolymer.

In einer speziellen Ausgestaltung der Erfindung wird die Komponente (B) noch nicht oder nur teilweise bei der Herstellung der pastösen Masse zugesetzt. Wenn nämlich, wie voranstehend beschrieben, der Plastifizierer nach der Verfestigung der Masse aus der entstandenen, selbsttragenden oder aufliegenden Schicht wieder entfernt wird (z. B. durch Austreiben nach Zusatz eines Lösungsmittels wie Hexan), bilden sich in der verfestigten Matrix Kavitäten, vergleichbar einem Schwamm. Durch Eintauchen in eine Flüssigkeit (B) kann diese dann, unterstützt von Kapillarkräften, in die entstandenen Hohlräume aufgesaugt werden und darin stabil verbleiben.

Um Folien zu erhalten, die selbsttragend sind, kann beispielsweise eine geeignete pastöse Masse auf Kalandern in der geeigneten Dicke ausgeformt werden. Hier kann auf Standardtechnologie verwiesen werden. Selbsttragende Schichten können auch durch Auftragen der pastösen Masse auf ein Substrat und Abziehen der erzeugten Schicht nach ihrer Verfestigung gebildet werden. Voraussetzung ist dabei jeweils, daß das Produkt eine ausreichende Flexibilität besitzt. Die Beschichtung kann mit üblichen Pastenauftragsverfahren durchgeführt werden. Beispielfhaft sei hier das Aufstreichen, Aufrakeln, Aufspritzen, Spincoating und dergleichen genannt. Auch Drucktechniken sind möglich. Die Flüssigkeit (B) kann dabei wie voranstehend beschrieben entweder bereits in die pastöse Masse eingearbeitet werden oder aber nach Verfestigen einer aus zumindest der Polymermatrix (A) und dem Füllstoff (C) bestehenden pastösen Masse und Entfernen des darin enthaltenen Weichmachers in die entstehenden Kavitäten gefüllt werden.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden vernetzbare Harzmassen (Präkondensate), wie weiter oben für die pastösen Massen beschrieben, eingesetzt und nach Ausformen der Schicht durch UV- oder Elektronenbestrahlung ausgehärtet. Eine
5 Härting kann natürlich auch thermisch oder chemisch (beispielsweise durch Eintauchen der erzeugten Schicht in ein entsprechendes Bad) bewirkt werden. Gegebenenfalls werden den Massen geeignete Initiatoren oder Beschleuniger oder dgl. für die jeweilige Vernetzung zugesetzt.

10 Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Schichtverbünde mit elektrochemischen Eigenschaften, wie insbesondere Akkumulatoren und andere Batterien oder Sensoren, die durch eine entsprechende Abfolge der obengenannten Schichten gebildet werden oder diese
15 umfassen.

Figur 1 zeigt eine möglichen Abfolge einer solchen Anordnung.

Die Bezugsziffern bedeuten: Ableitelektrode 1,
Zwischentape 2, Elektrode 3, Elektrolyt 4, Elektrode 5,
20 Zwischentape 6 und Ableitelektrode 7. Näheres hierzu ist im nachfolgenden Text erläutert.

Für die Herstellung von Schichtverbünden können die einzelnen pastösen Massen Lage für Lage aufeinander mittels
25 Pastenauftragsverfahren aufgebracht werden. Dabei kann entweder jede einzelne Lage für sich vernetzt oder von Lösungsmittel befreit oder auf sonstige Weise in die Schichtform gebracht werden; es kann aber auch eine Verfestigung der einzelnen
Matrices durch Vernetzung oder Abdampfen des Lösungs- oder
30 Quellmittels oder dergleichen nach Beendigung des Auftrags aller benötigten Schichten vorgenommen werden. Letzteres ist beispielsweise dann vorteilhaft, wenn die einzelnen elektrochemisch aktivierbaren Schichten mit einem Druckverfahren aufgetragen werden, das analog zu einem Vielfarbendruck erfolgt.
35 Als Beispiel hierfür sei die Flexodruck-Technik erwähnt, mit deren Hilfe kontinuierlich mehrere Meter/Sekunde eines Substrats mit den erforderlichen elektrochemisch aktivierbaren Schichten bedruckt werden können.

Alternativ kann jede Schicht oder Folie einzeln in ihren
endverfestigten Zustand überführt werden. Handelt es sich um
selbsttragende Folien, so können die entsprechenden Bestandteile
des zu bildenden Bauelementes anschließend durch Laminierung
5 miteinander verbunden werden. Hierfür können konventionelle
Laminiertechniken eingesetzt werden. Genannt sei hier
beispielsweise das Extrusionsbeschichten, wobei die zweite
Schicht durch Anpreßwalzen mit einer Trägerschicht verbunden
wird, Kalandersbeschichten mit zwei oder drei Walzspalten, worin
10 neben der pastösen Masse die Trägerbahn mit einläuft, oder
Doublieren (Verbinden unter Druck und Gegendruck von bevorzugt
erhitzten Walzen). Der Fachmann wird die entsprechenden
Techniken ohne weiteres auffinden, die sich durch die Wahl der
Matrices für die jeweiligen pastösen Massen ergeben oder
15 anbieten.

Ein Preßvorgang während des Verbindens (Laminierens) der
einzelnen Schichten kann häufig erwünscht sein, z.B. zum
besseren Verbinden (und damit dem Erzielen einer besseren
20 Leitfähigkeit) der einzelnen Schichten. Hierfür sind gängige
Techniken anwendbar. Vorteilhaft kann eine Kaltverpressung (bei
Temperaturen unter 60°C) erfolgen, sofern die eingesetzten
Materialien dies erlauben. Ein besonders guter Kontakt der
einzelnen Schichten untereinander wird dadurch gewährleistet.

Der Vorteil der Verwendung der erfindungsgemäßen pastösen Massen
bzw. der daraus hergestellten selbsttragenden Folien oder auf
einem Substrat aufliegenden Schichten ist bei allen Anwendungen
die Kostengünstigkeit, die hohe praktische Energiedichte durch
30 den kompakten Aufbau sowie eine hohe Auslaufsicherheit, da der
flüssige Elektrolyt oder die flüssige Elektrode in der
Polymermatrix wie in einem Schwamm gebunden ist.

Die elektrochemischen Bauteile, die mit den erfindungsgemäßen
35 pastösen Massen herstellbar sind, sind nicht beschränkt. Die
nachstehend beschriebenen Ausgestaltungen sind daher nur als
Beispiele oder besonders bevorzugte Ausgestaltungen zu
verstehen.

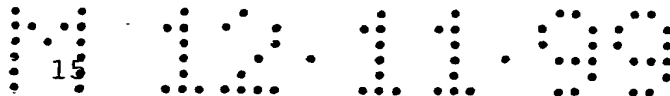
14 12 11 99

So können wiederaufladbare elektrochemische Zellen in Dickschichttechnologie hergestellt werden, d. h. mit einzelnen, elektrochemisch aktivierbaren Schichten in einer Dicke von etwa 10 μm bis etwa 1 bis 2 mm und bevorzugt von etwa 100 μm . Wenn die elektrochemische Zelle auf der Lithiumtechnologie basieren soll, bieten sich als Flüssigkeiten für die Elektrolytschichten bzw. Festsubstanzen für die Elektrodenschichten diejenigen Substanzen an, die bereits voranstehend hierfür aufgezählt sind. Dabei sind mindestens drei Schichten vorzusehen, nämlich eine solche, die als positive Elektrode fungiert, eine, die als Festkörperelektrolyt fungiert, und eine, die als negative Elektrode fungiert, d.h. die Schichten 3, 4 und 5 der Figur 1.

Erfindungsgemäß hat sich herausgestellt, daß besonders vorteilhafte Stromdichten im Akkumulator erzielt werden, wenn gewisse Grenzbedingungen eingehalten werden. Die Stromdichte läßt sich bekanntlich durch den Widerstand des Elektrolyten einstellen. Ist sie zu hoch gewählt, so können die Elektroden durch Polarisierung langfristig zerstört werden; ist sie zu niedrig, so ist die Leistung des hergestellten Akkumulators nur für wenige Einsatzgebiete ausreichend. Die genannte Grenzbedingung liegt vorzugsweise bei 1 mA/cm^2 . Wenn die Elektrolytschicht etwa 100 μm dick ist, ruft eine Stromdichte von 1 mA/cm^2 einen durch den Widerstand bedingten Spannungsabfall von vernachlässigbaren 0,1 V hervor. Wenn beispielsweise ein Elektrolyt eine Leitfähigkeit von $10^1 \text{ S}/\text{cm}$ besitzt, wird durch die Mikro-Geometrie in der Schicht (Füllstoff und Kanäle) die auf die Schicht bezogene Leitfähigkeit etwa bei $10^0 \text{ S}/\text{cm}$ liegen. Ein sehr empfehlenswertes Kriterium ist es, die Schichtdicke d im Verhältnis zur Leitfähigkeit σ_{ion} und einem ionischen Widerstand (Ω) und in Bezug auf die Fläche A so zu wählen, daß die folgende Formel erfüllt wird:

$$200 \Omega < d/(\sigma_{\text{ion}} \cdot A).$$

Dieses Kriterium läßt sich bei Einsatz der erfindungsgemäßen "Tapes" in hervorragender Weise einhalten.



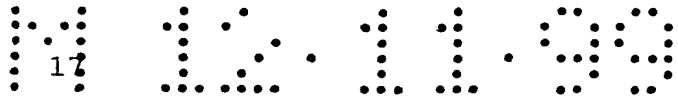
Die genannte dreischichtige Zelle (oder jedes beliebige andere elektrochemische Bauelement, bestehend aus positiver Elektrode/Elektrolyt/negativer Elektrode) kann zusätzlich mit
5 Ableitelektroden (Schichten 1 und 7 der Figur 1) versehen sein. Diese bestehen zweckmäßigerweise aus Folien der geeigneten Materialien (Materialien für Ableitelektroden, die in der Lithiumtechnologie verwendet werden können, sind weiter vorne beschrieben).

10 In einer speziellen Ausgestaltung der Erfindung wird zwischen die untere Ableitelektrode und die ihr benachbarte Elektrode sowie die obere Ableitelektrode und die ihr benachbarte Elektrode eine weitere dünne Kunststoffschicht ("Zwischentape",
15 Schichten 2 und 6 der Figur 1) eingearbeitet, die ebenfalls mit Hilfe einer pastösen Masse hergestellt sein kann. Diese dünne Kunststoffschicht sollte leitende, metallische Elemente oder Legierungen aus solchen Elementen enthalten, die geeignet sind, Elektronen vom jeweiligen Elektrodenmaterial auf die jeweilige
20 Ableitelektrode zu transportieren. Beispiele hierfür sind die Elemente Gold, Platin, Rhodium und Kohlenstoff oder Legierungen aus diesen Elementen, wenn die Kunststoffschicht zwischen positiver Elektrode und zugehöriger Ableitelektrode angeordnet werden soll. Wenn sie zwischen negativer Elektrode und
25 Ableitelektrode angeordnet werden soll, sind als Elemente Nickel, Eisen, Chrom, Titan, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Mangan, Niob, Tantal, Kobalt oder Kohlenstoff zu nennen. Für die Konzentration und den Aufbau der pastösen Massen, aus denen
30 Elektroden und Elektrolyte Gesagte selbstverständlich ebenfalls. Eine Ausgestaltung mit Ableitelektroden und Zwischentapes (siehe auch Figur 1) besitzt, wenn sie in der erwähnten Lithiumtechnologie mit $\text{LiAlCl}_4/\text{SO}_2$ als Elektrolyt hergestellt ist, Lade- und Entladekurven, wie sie in Figur 3 dargestellt
35 sind.

In einer anderen speziellen Ausgestaltung der Erfindung wird eine elektrochemische Zelle aus mindestens drei Schichten bereitgestellt, wobei beide Elektroden als erfindungsgemäße Schichten ausgebildet sind und die positive Seite (Elektrode) ein protisches System darstellt, während die negative Seite (Gegenelektrode) ein aprotisches System darstellt. Unter "protisch" ist hier ein System zu verstehen, in dem ein Salz, z. B. ein Lithiumsalz wie Lithiumnitrat oder Lithiumperchlorat in einem "protischen", d. h. protonenabspaltenden System (H_2O) gelöst ist. Entsprechend wird für die Zwischenschicht ein fester Elektrolyt gewählt, dessen Kation (z. B. Lithium) Leitungslion ist. Vor allem durch die wasserabweisenden Eigenschaften der Polymermatrix wird in dieser speziellen Ausgestaltung verhindert, daß Wasser auf die negative Seite gelangt und dort zersetzt wird. Vorteile sind die durch den flüssigen Elektrolyten erhöhte Kinetik in der positiven Elektrode sowie die breite Auswahl an möglichen Elektrolyten (hier wird das Problem des Korrosionspotentials der positiven metallischen Ableitelektrode umgangen, für die man aus Kostengründen gerne Aluminium wählt; z.B. Lithiumperchlorat enthaltende Elektrolyte oxidieren leicht die Ableitelektrode an der positiven Seite).

Die erfindungsgemäßen Massen eignen sich u.a. zur Verwendung in Primärbatterien, wobei sie sich vor allem für die Herstellung der Elektrolytschichten eignen. Geeignete Elektrodensysteme hierbei sind z.B.: Zink-Kohle, Alkali-Mangan ($Zn-MnO_2$), Zink-Quecksilberoxid ($Zn-HgO$), Zink-Silberoxid ($Zn-Ag_2O$), Zink-Luftsauerstoff ($Zn-O_2$), Magnesium-Luftsauerstoff ($Mg-O_2$), Aluminium-Luftsauerstoff ($Al-O_2$). Als Elektrolyte bieten sich alkoholische Lösungen von Alkali- und Ammoniumbromiden und -chloriden oder Alkalihydroxiden (vor allem der Alkalimetalle Natrium und Kalium) an.

Die erfindungsgemäßen Massen eignen sich weiterhin zur Verwendung in Sekundärbatterien. Einige derartige Systeme wie der Bleiakkumulator und die Nickel-Metallhydridzelle wurden voranstehend bereits erwähnt; ergänzend seien die Systeme Nickel-Cadmium, Nickel-Eisen, Zink-Silberoxid sowie die Alkali-



Mangan-Sekundärzelle genannt. Geeignete Elektrolyte hierfür sind z.B. wäßrige oder wasserfreie H_2SO_4 (z. B. für den Bleiakku) oder Kalilauge.

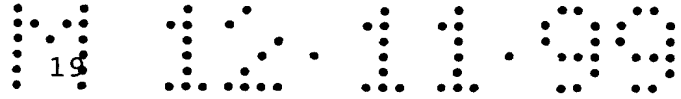
- 5 Auch für einen neuen Typus von Batterien lassen sich die erfindungsgemäßen Massen einsetzen, nämlich die sogenannte Zersetzungs-
batterie. Hierbei wird ein Salz in der positiven Elektrode zersetzt, beispielsweise $MgBr_2$, und das entstehende
Brom wird in einer Kohlenstoffolie ("Kohlenstofftape")
10 gespeichert. Der Elektrolyt der pastösen Masse bzw. der daraus hergestellten Folie oder Schicht ist in diesem Falle $MgCl_2$, das nicht zersetzt wird, da seine Zersetzungsspannung höher liegt
als die von $MgBr_2$. Als negative Elektrode wird Mg in situ in einer Metallfolie oder Kohlenstoffolie, die als Schwamm
15 fungieren, abgeschieden. Alternativ kann das Magnesium an der Oberfläche der genannten Materialien abgeschieden werden, wenn diese in geschlossener Form vorliegen; erstere Variante ist jedoch wegen der günstigeren Volumenverhältnisse bevorzugt. Die Zellspannung ist gleich der Zersetzungsspannung von $MgBr_2$.
20 Besonders vorteilhaft an derartigen Akkumulatoren ist, daß sich hier höherwertige Ionen einsetzen lassen, da sich die Kapazität mit der Wertigkeit multipliziert. Insbesondere werden die leichten und kostengünstigen Elemente Mg und Al zugänglich. In diesen Systemen sollten anorganische, wäßrige oder zumindest
25 flüssige Elektrolyte eingesetzt werden, da die Beweglichkeit höherwertiger Ionen bei Raumtemperatur in Festelektrolyten zu gering für Batterie- und Akkumulatorenanwendungen ist. Die Elektroden können entweder als Metall- oder Kohlenstoffolie oder aber als pulverförmiges Elektrodenmaterial vorliegen, das in
30 eine folienförmige Polymermatrix eingebettet ist, wie bereits zuvor beschrieben.

Ein weiteres Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen pastösen Massen sind Niedertemperaturbrennstoffzellen. Hier hat man bisher
35 protonenleitende Polymerelektrolyte (PEM: Proton Exchange Membrane) wie Nafion verwendet. Dieser Polymerelektrolyt ist jedoch teuer und empfindlich gegen Austrocknung. Insbesondere gibt es auch keine einfache Wiederaufladung der Brennstoffzelle;

in der Regel muß der Wasserstoffspeicher, der als kleine und teure Stahlflasche vorliegt, komplett ausgetauscht werden. Der Platzbedarf eines solchen Wasserstoffspeichers hat bisher die Ausgestaltung derartiger Zellen als Struktur dünner Schichten unmöglich gehalten. Erfindungsgemäß wird nun vorgesehen, eine Elektrolytschicht unter Verwendung einer Polymermatrix einzusetzen, in die ein hygroskopisches Salz eingearbeitet ist, und diese Schicht in einer feuchtigkeitshaltigen Umgebung zu halten. Durch das Zerfließen des Salzes enthält diese Schicht einen Flüssigelektrolyten (das genannte Salz im aufgenommenen Wasser), und das Wasser kann elektrochemisch zersetzt werden. Der entstehende Wasserstoff wird dann in einem weiteren, auflaminierten Hydridspeicher (Y, Pt, Pd, oder ein anderes wasserstoffaufnehmendes Material in Folienform, bevorzugt in einer organischen Polymermatrix) gespeichert. Der Wasserverlust durch Zersetzung wird durch Nachziehen von Feuchtigkeit durch das hygroskopische Salz immer wieder ausgeglichen.

Auch in dieser Ausgestaltung der Erfindung kann eine Elektrolytschicht verwendet werden, die durch Vermischen von Polymer, Lösemittel und Weichmacher für die Polymermatrix (A) sowie Festsubstanz (C) zu einer pastösen Masse, Überführen dieser Masse in die gewünschte "Tape"-Form, Verfestigen der Form und bzw. durch Entfernen des Lösemittels, Herauslösen des Weichmachers und "Befüllen" der entstandenen Kavitäten mit der alkoholischen Lösung des hygroskopischen Salzes erzeugt wird, worauf der Alkohol verdampft wird. Alternativ kann das Salz, z.B. zusammen mit Alkohol als Lösungsvermittler, im Lösemittel oder Plastifizierer gelöst in die pastöse Masse eingearbeitet werden. In diesem Fall wird der Alkohol bevorzugt zusammen mit dem Lösemittel ausgetrieben. Der Füllstoff (C) ist hier vorzugsweise vorgesehen, um die mechanische Stabilität des entstandenen, membranartigen Tapes zu verbessern. Er kann gegebenenfalls weggelassen werden.

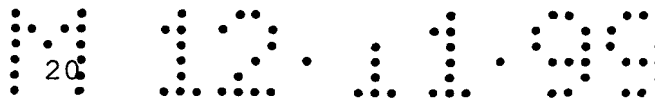
Auch für Solarzellen lassen sich die erfindungsgemäßen pastösen Massen und die daraus hergestellten Folien oder Schichten einsetzen. Das System, auf dem diese Solarzellen basieren, nutzt



bevorzugt nicht die Silicium-Technologie, sondern den
sogenannten Honda-Fujishima Effekt (1972). Oxide wie Titandioxid
oder Wolframtrioxid sind in der Lage, bei Bestrahlung mit
Sonnenlicht Wasser oder auch andere Substanzen wie Ameisensäure
zu zersetzen (zu elektrolysieren). Dies liegt darin begründet,
daß Elektronen in das Leitungsband angeregt werden und die
verbliebenen Löcher hochoxidierend wirken, da bereits Oxide in
dem der Chemie bekannten höchsten Oxidationszustand vorliegen.
Die Solarzellen umfassen drei Schichten ("Tapes"), und zwar eine
wasserstoffspeichernde, die wie für die
Niedertemperaturbrennstoffzelle beschrieben aufgebaut sein kann,
eine Elektrolyt-Schicht, die Wasser enthält, das im Betrieb
zersetzt wird und deshalb ebenfalls wie für die Brennstoffzelle
beschrieben ausgestaltet sein kann, sowie ein zusätzlich TiO_2
oder WO_3 und vorzugsweise ein Metallpulver oder Kohlenstoff (zur
Gewährleistung ausreichender elektronischer Leitfähigkeit)
enthaltendes Tape, das ansonsten analog zum Elektrolyttape
aufgebaut ist. Im Gegensatz zur Brennstoffzelle wird die
Solarzelle mit Licht "geladen". Während der Entladung arbeitet
sie wie eine Brennstoffzelle.

Die erfindungsgemäßen pastösen Massen und daraus hergestellte
Folien oder Schichten sind ferner auch für elektrochemische
Sensoren geeignet. Eine Polymermatrix wird für die Anwendung mit
einem hygroskopischen Salz versetzt, das Wasser zieht. Über die
Salzkonzentration, die Umgebungsfeuchte und die Temperatur läßt
sich der Wassergehalt in einer aus der Masse hergestellten Folie
sehr fein einstellen. Gegenüber einer Referenzelektrode, die als
dagegenlaminiertes Tape ausgebildet ist, treten unterschiedliche
Spannungen als Funktion des Feuchtigkeistgehaltes auf und
erlauben so eine Feuchtigkeitsmessung.

Die elektrochemischen Bauelemente der vorliegenden Erfindung
können beispielsweise in einem kunststoffbasierten Gehäuse
versiegelt werden. Gegenüber Metallgehäusen wird hier das
Gewicht vorteilhaft verringert; Vorteile ergeben sich weiterhin
für die Energiedichte.



Der elektrochemische Schichtverbund (das elektrochemische Bauelement) kann auch zwischen zwei oder mehr Folien aus einem mit Wachs oder Paraffin beschichteten Kunststoff eingebettet werden. Diese Materialien wirken als Versiegelung und können
5 zusätzlich aufgrund ihrer inhärenten Eigenschaften mechanischen Druck auf den Schichtverbund ausüben, wodurch in vorteilhafter Weise eine Kontaktverbesserung im Schichtverbund durch Preßwirkung erzielt wird.

10 Wenn das elektrochemische Bauelement wie vorstehend oder auf andere Weise versiegelt wird, kann man das Innere mit einem vorgegebenen Wasser-/Sauerstoff-Partialdruck beaufschlagen, der eine hohe elektrochemische Stabilität bewirkt. Dies läßt sich beispielsweise durch das Versiegeln des elektrochemischen
15 Elementes in einer solchen Umgebung mit entsprechend eingestellten und gewählten Parametern bewirken.

Die erfindungsgemäßen Schichtfolgen der elektrochemischen Bauelemente können in beliebiger Form angeordnet werden.

20 Beispielsweise können die flexiblen Schichtverbünde aufgerollt werden, wodurch eine besonders vorteilhafte Geometrie für kompakte Akkumulatoren erzielt wird. Bei kleinem Bauvolumen des Akkumulators ist hier eine sehr große batterieaktive Fläche vorhanden. **Figur 2** zeigt eine solche Ausgestaltung, wobei die
25 Bezugszeichen 1 bis 7 die für Figur 1 genannten Bedeutungen besitzen und Bezugszeichen 8 eine Isolatorschicht bezeichnet.

Nicht-selbsttragende Schichtverbünde können auch auf festen Untergründen wie Wänden zur integrierten Energiespeicherung
30 aufgetragen werden (selbsttragende Folienverbände können natürlich ebenfalls aufgebracht bzw. aufgeklebt werden). Hier können große Flächen ausgenutzt werden; ein eigener Raumbedarf für die Akkumulatoren ist nicht gegeben. Ein spezielles Beispiel für eine derartige Ausgestaltung ist die Integration von
35 Schichtverbünden für Akkumulatoren in Substrate für Solarzellen. Hierdurch können autarke Energieversorgungseinheiten geschaffen werden. Schichtsequenzen für Akkumulatoren können auch auf feste oder flexible Substrate aufgebracht werden, um in elektronischen

Aufbauten der integrierten Energiespeicherung zu dienen.

Die Erfindung soll nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert werden.

5

Beispiel 1

Herstellung einer Primärbatterie

Für die Anode werden 7g Zinkpulver, für den Elektrolyten 5g SiO_2 und für die Kathode 7g MnO_2 mit je 1g PVDF-HFP, 1,5g

10 Dibutylphthalat und 10g Aceton vermischt. Die Elektroden und der Elektrolyt werden zu Tapes ausgezogen, das Aceton verdampft und der Plastifizierer mit Hexan herausgelöst. Die Tapes werden mit wässrig-alkoholischer KOH Lösung (Lösungsmittel: 50% Wasser, 50% Alkohol) befüllt und zwischen zwei Edelstahlelektroden gepreßt.

15

Beispiel 2

Herstellung einer Sekundärbatterie

Für die Anode werden 7g $\text{Cd}(\text{OH})_2$, für den Elektrolyten 5g SiO_2 und für die Kathode 7g $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mit je 1g PVDF-HFP, 1,5g

20 Dibutylphthalat und 10g Aceton vermischt. Die Elektroden und der Elektrolyt werden zu Tapes ausgezogen, das Aceton verdampft und der Plastifizierer mit Hexan herausgelöst. Die Tapes werden mit wässrig-alkoholischer KOH Lösung (Lösungsmittel: 70% Wasser, 30% Alkohol) befüllt und zwischen zwei Edelstahlelektroden gepreßt.

* . * . *



Ansprüche:

1. In elektrochemischen Bauelementen verwendbare, pastöse Masse, umfassend eine heterogene Mischung aus
 - (A) einer mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix,
 - (B) einer elektrochemisch aktivierbaren, die Matrix nicht oder im wesentlichen nicht lösenden, anorganischen oder im wesentlichen anorganischen Flüssigkeit, und
 - (C) ggf. einem pulverförmigen Feststoff, der gegenüber der elektrochemisch aktivierbaren Flüssigkeit im wesentlichen inert ist.
2. Pastöse Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) zusätzlich einen Plastifizierer und/oder ein Lösungs- oder Quellmittel enthält.
3. Pastöse Masse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) ein vernetzbares, flüssiges oder weiches Harz ist oder ein solches enthält.
4. Pastöse Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz ausgewählt ist unter vernetzbaren Additionspolymeren und Kondensationsharzen, insbesondere Aminoplasten, Phenoplasten, Epoxidharzen, Polyestern, Polycarbamaten und Methylmethacrylat-Reaktionsharzen.
5. Pastöse Masse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymere der Matrix (A) ausgewählt ist unter natürlichen Polymeren und synthetischen Polymeren sowie Mischungen hiervon, insbesondere natürlichen und synthetischen Polysacchariden, Proteinen, Harzen, Wachsen und halogenierten und nichthalogenierten Kautschuken, Thermoplasten und Thermoelastomeren.



6. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) mindestens ein in
einem Lösungsmittel bzw. Quellmittel mindestens teilweise
gelöstes bzw. gequollenes organisches Polymer enthält oder
daraus besteht und das organische Polymer ausgewählt ist
unter synthetischen Polymeren und natürlichen Polymeren sowie
Mischungen hiervon.
7. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß in das Matrixmaterial (A)
weiterhin ein hygroskopisches Salz eingearbeitet ist.
8. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochemisch aktivierbare
Flüssigkeit (B) ausgewählt ist unter Substanzen, die sich als
positives Elektrodenmaterial eignen oder Substanzen, die sich
als negatives Elektrodenmaterial eignen oder Substanzen, die
sich als Elektrolyte eignen oder Substanzen, die sich als
ionische oder elektronische Zwischenleiter zwischen zwei in
einem elektrochemischen Bauelement benachbart anordbaren
solchen Substanzen oder Materialien eignen.
9. Pastöse Masse nach Anspruch 8, worin die Flüssigkeit (B) eine
wasserhaltige oder wasserfreie, anorganische oder im
wesentlichen anorganische Flüssigkeit ist und ungelösten
Festelektrolyten und/oder einen gemischten Leiter und/oder
Elektrolytmaterial enthält.
10. Pastöse Masse nach Anspruch 8 oder 9, worin die anorganische
Flüssigkeit Magnesiumchlorid enthält.
11. Pastöse Masse nach Anspruch 8, worin die Flüssigkeit
Vanadium-Oxihalogenid, wäßrige oder wasserfreie
Schwefelsäure, Kalilauge oder $\text{LiAlCl}_4/\text{SO}_2$ ist oder im
wesentlichen enthält.

14.12.1.99

12. Pastöse Masse nach einem der Ansprüche 8 bis 11, worin die anorganische Flüssigkeit weiterhin einen hydrophilen organischen Zusatz, bevorzugt einen Alkohol, enthält.
- 5 13. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Festsubstanz (C) ausgewählt ist unter SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN , MgO oder Mischungen hieraus.
- 10 14. Selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schicht, umfassend eine heterogene Mischung aus
- (A) einer mindestens ein organisches Polymer enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix wie in einem der voranstehenden Ansprüche 1 bis 7 definiert,
- 15 (B) einer elektrochemisch aktivierbaren, die Matrix nicht oder nicht wesentlich lösenden, anorganischen oder im wesentlichen anorganischen Flüssigkeit, und
- (C) ggf. einem pulverförmigen Feststoff, der gegenüber der elektrochemisch aktivierbaren Flüssigkeit im wesentlichen inert ist.
- 20 15. Selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schicht nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht eine flexible Schicht ist.
16. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften, umfassend
- (1.) eine flexible, ein organisches Polymer enthaltende Schicht, die ein für positive Elektroden geeignetes Material enthält,
- 30 (2.) eine Schicht gemäß einem der Ansprüche 14 oder 15, worin die elektrochemisch aktivierbare Flüssigkeit (B) ausgewählt ist unter Substanzen mit Elektrolyt-Eigenschaften, und
- (3.) eine flexible, ein organisches Polymer enthaltende Schicht, die ein für negative Elektroden geeignetes Material enthält.
- 35



17. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften, umfassend

(1) eine Schicht gemäß einem der Ansprüche 14 oder 15, worin die anorganische Flüssigkeit ein flüssiges, für eine Kathode oder für eine Anode geeignetes Material ist,

(2) eine flexible Schicht, die einen in eine organische Polymermatrix eingebetteten Festelektrolyten enthält, und

(3) eine flexible Schicht, die eingebettet in eine organische Polymermatrix flüssiges oder festes Elektrodenmaterial enthält, das die Gegenelektrode des Elektrodenmaterials der Schicht (1.) darstellen kann.

18. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich auf der Schicht mit positivem Elektrodenmaterial eine als untere Ableitelektrode dienende Schicht und auf der Schicht mit negativem Elektrodenmaterial eine als obere Ableitelektrode dienende Schicht aufgebracht ist.

19. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zwischen der als untere Ableitelektrode dienenden Schicht und der Schicht mit positiven Elektrodenmaterial und/oder zwischen der als obere Ableitelektrode dienenden Schicht und der Schicht mit negativem Elektrodenmaterial eine dünne Kunststoffschicht vorhanden ist, die leitende, metallische Elemente oder Legierungen aus diesen Elementen enthält, die geeignet sind, Elektronen vom jeweiligen Elektrodenmaterial auf die jeweilige Ableitelektrode zu transportieren.

20. Schichtverbund nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Kathodenmaterial ein in einem protonenabspaltenden Lösungsmittel, bevorzugt in H_2O gelöstes Salz, bevorzugt ein Lithiumsalz ist und das Anodenmaterial ein aprotisches Material ist.

11.12.11.99

21. Verwendung des Schichtverbundes nach einem der Ansprüche 16 bis 20 in einer Primärbatterie, einer Sekundärbatterie, oder einer Zersetzungsbatterie.
- 5 22. Verwendung eines Schichtverbundes gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten eine Dicke von etwa 10 μm bis etwa 2 mm aufweisen.
- 10 23. Verwendung mindestens einer Schicht nach einem der Ansprüche 14 oder 15 in einer Niedertemperaturbrennstoffzelle, in Solarzellen oder in elektrochemischen Sensoren, insbesondere in einem elektrochemischen Sensor zur Feuchtigkeitsmessung.
- 15 24. Verfahren zum Herstellen einer pastösen Masse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein vernetzbares Präpolymerisat mit der elektrochemisch aktivierbaren Flüssigkeit (B) und ggf. mit dem Feststoff (C) zusammengegeben und mit diesen innig vermischt wird.
- 20 25. Verfahren zum Herstellen einer pastösen Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere mit einem Plastifizierungsmittel und ggf. mit dem Feststoff (C) zusammengegeben und innig vermischt werden, anschließend ein Lösungsmittel zugegeben wird, in dem sich hauptsächlich der Plastifizierer löst, der in dem Lösungsmittel gelöste Plastifizierer aus der Masse wieder herausgewaschen und die Masse ggf. vom Lösungsmittel befreit wird, und schließlich die elektrochemisch aktivierbare Flüssigkeit (B) zugegeben wird.
- 30

14.12.11.99
6

26. Verfahren zum Herstellen einer selbsttragenden oder aufliegenden Schicht nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß als pastöse Masse eine solche eingesetzt wird, deren Matrix (A) aus einem vernetzbaren Polymeren oder Präpolymeren besteht und die aus dieser pastösen Masse erzeugte Schicht anschließend einer Vernetzung der Polymerkomponente unterzogen wird, die photochemisch, durch Elektronenstrahlen oder durch Wärme oder durch Eintauchen der Schicht in ein chemisches Vernetzungsmittel bewirkt wird.
27. Verfahren zum Herstellen einer selbsttragenden oder aufliegenden Schicht nach Anspruch 26, worin die Matrix (A) aus einem Harz besteht und die gebildete Schicht mit Hilfe von UV- oder Elektronenbestrahlung ausgehärtet wird.
28. Verfahren zum Herstellen einer selbsttragenden oder aufliegenden Schicht nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß eine pastöse Masse hergestellt wird, die aus einer heterogenen Mischung aus (A) mindestens einem organischen Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymeren, einem Plastifizierer und einem Lösungs- oder Quellmittel sowie (C) ggf. einem pulverförmigen Feststoff besteht oder diese Komponenten enthält, die pastöse Masse anschließend in die gewünschte Schichtform überführt und in dieser Form durch Abdampfen des Lösungs- oder Quellmittels und ggf. weitere Maßnahmen verfestigt wird, daß anschließend mit Hilfe eines Lösemittels für den Plastifizierer dieser aus der verfestigten Schicht herausgelöst wird und schließlich die dadurch entstandenen Kavitäten durch Eintauchen in (B) eine elektrochemisch aktivierbare, die Matrix nicht oder im wesentlichen nicht lösende, anorganische oder im wesentlichen anorganische Flüssigkeit mit dieser befüllt werden.

M 12.11.99
7

29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische oder im wesentlichen anorganische Flüssigkeit ein in einem zumindest teilweise organischen Lösungsmittel gelöstes Salz ist, und daß im Anschluß an das Befüllen der Kavitäten die organische Komponente des Lösemittels ausgetrieben und durch eine anorganische Komponente, vorzugsweise H₂O, ersetzt wird.

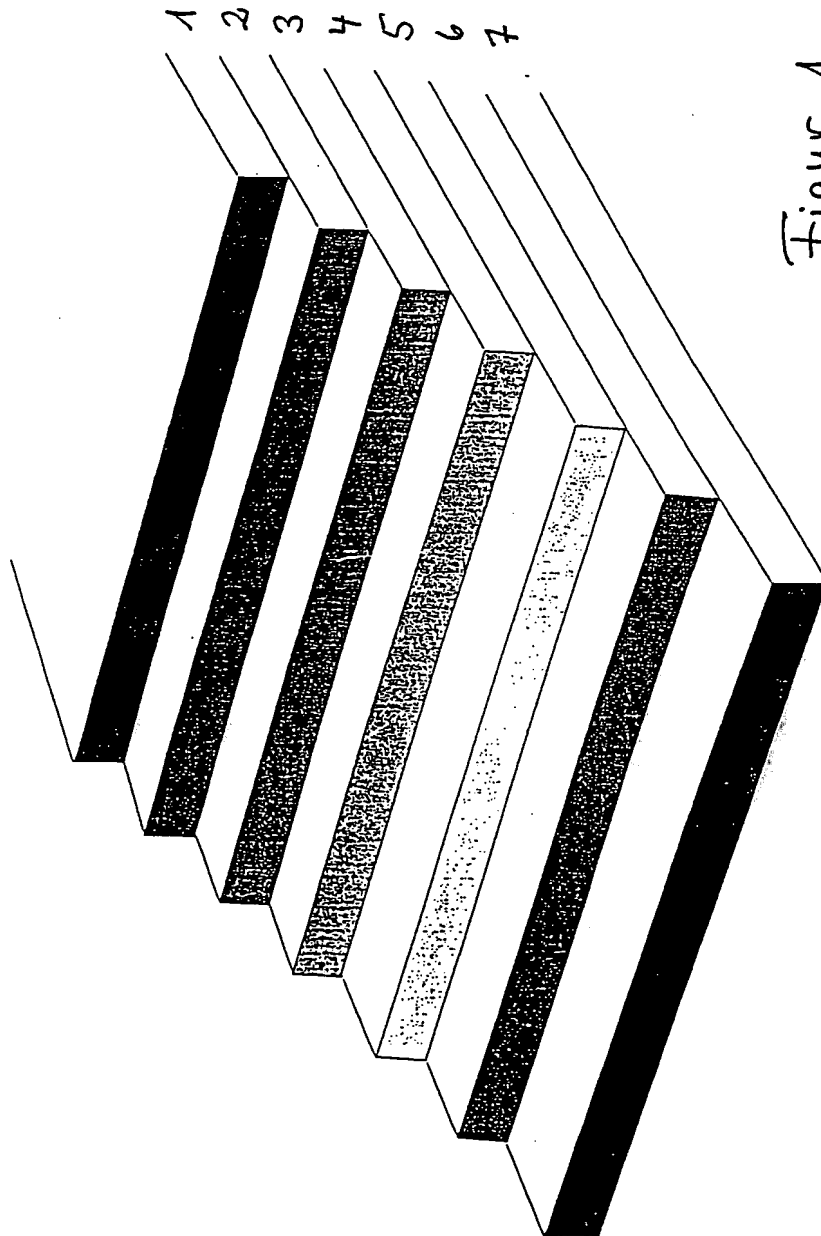
30. Verfahren zum Herstellen eines Schichtverbundes nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweils für eine Schicht vorgesehenen pastösen Massen nacheinander mit Hilfe eines Pastenauftragsverfahrens, besonders bevorzugt mit Hilfe eines Druckverfahrens, auf einem Substrat aufgebracht werden und die Schichten anschließend in ihren endverfestigten Zustand gebracht werden.

* * *

Pastöse Massen mit anorganischen, flüssigen Leitern und daraus hergestellte Schichten und elektrochemische Bauelemente

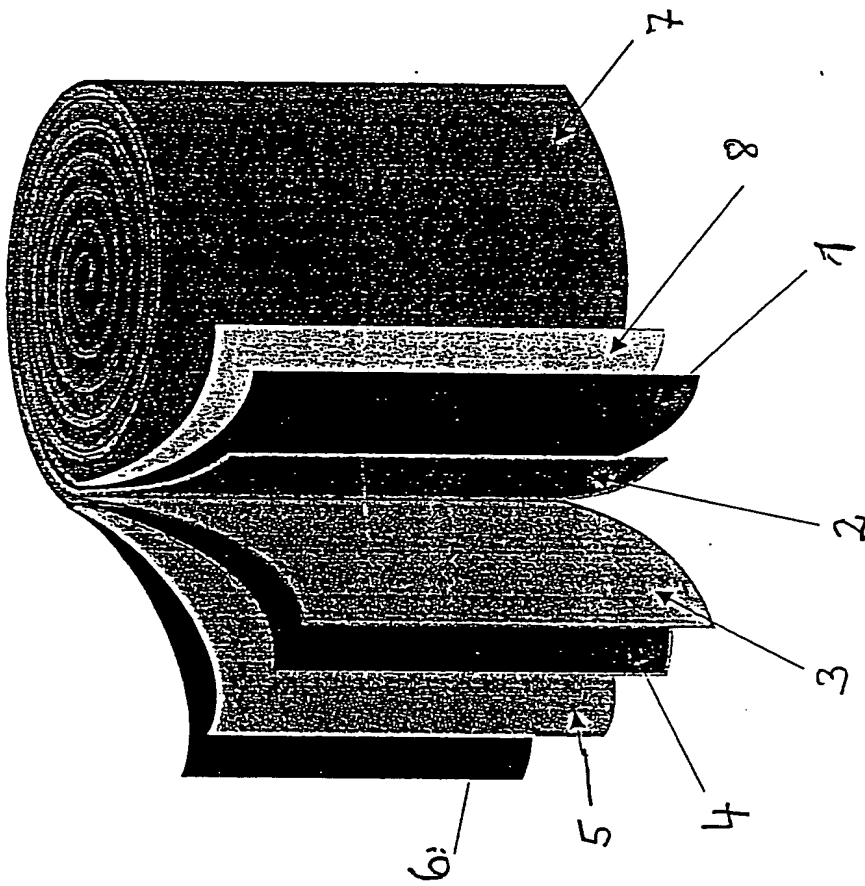
Die vorliegende Erfindung betrifft in elektrochemischen
5 Bauelementen verwendbare, pastöse Massen, umfassend eine
heterogene Mischung aus (A) einer mindestens ein organisches
Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden
oder hieraus bestehenden Matrix, (B) einer elektrochemisch
aktivierbaren, die Matrix nicht oder im wesentlichen nicht
10 lösenden, anorganischen oder im wesentlichen anorganischen
Flüssigkeit, und ggf. (C) einem pulverförmigen Feststoff, der
gegenüber der elektrochemisch aktivierbaren Flüssigkeit im
wesentlichen inert ist. Weiterhin betrifft sie selbsttragende
oder auf einem Substrat aufliegende Schichten, umfassend eine
15 heterogene Mischung aus (A) einer mindestens ein organisches
Polymer enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix wie in
einem der voranstehenden Ansprüche 1 bis 7 definiert, (B) einer
elektrochemisch aktivierbaren, die Matrix nicht oder nicht
wesentlich lösenden, anorganischen oder im wesentlichen
20 anorganischen Flüssigkeit, und ggf. (C) einem pulverförmigen
Feststoff, der gegenüber der elektrochemisch aktivierbaren
Flüssigkeit im wesentlichen inert ist, sowie Schichtverbünde mit
elektrochemischen Eigenschaften, die solche Schichten enthalten.
Die Schichten bzw. Schichtverbünde lassen sich vorteilhaft zur
Herstellung von Batterien, Niedertemperaturbrennstoffzellen,
Solarzellen oder elektrochemischen Sensoren einsetzen.

7 12 11 99



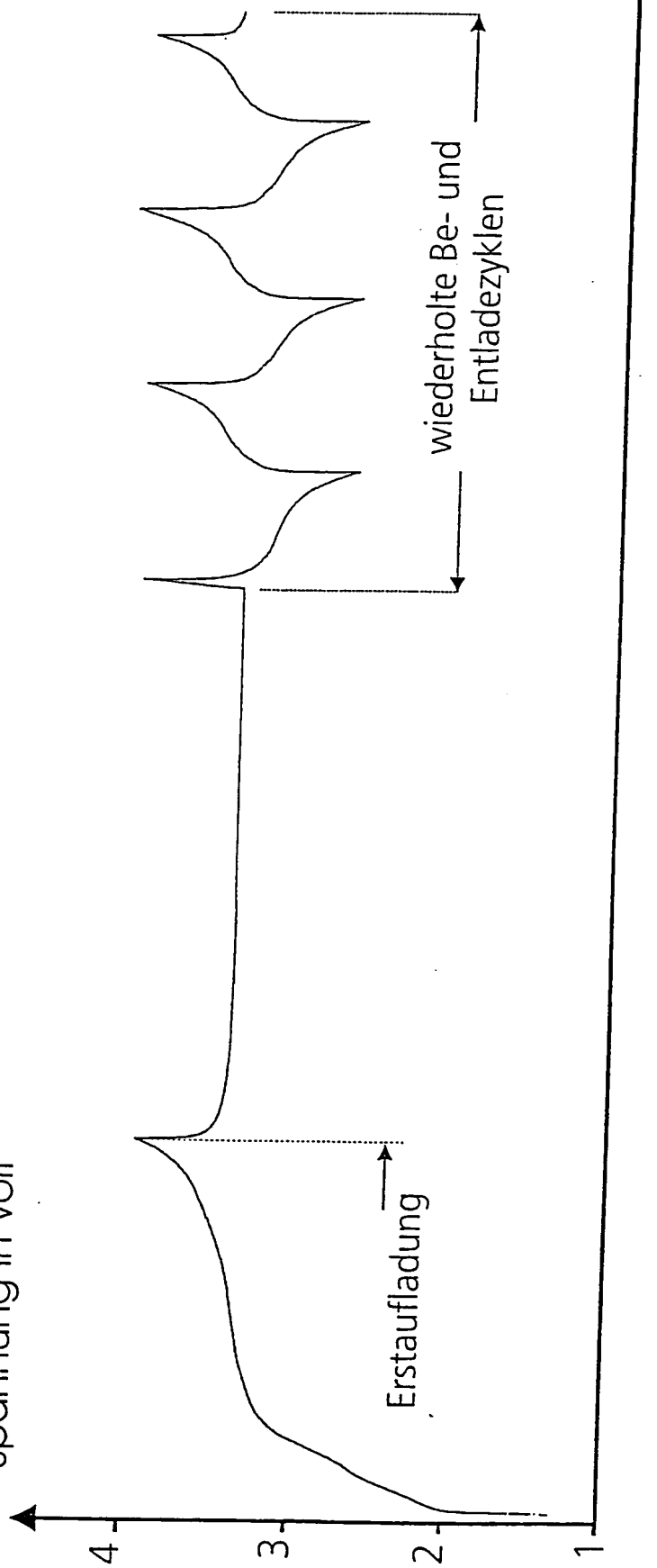
Figur 1

Pat. 12.11.99



Figur 2

Spannung in Volt



Figur 3

Zeit

10.11.99

THIS PAGE BLANK (USPTO)